

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-305083

(P2002-305083A)

(43) 公開日 平成14年10月18日 (2002.10.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 7 D 213/06		C 0 7 D 213/06	4 C 0 3 1
213/26		213/26	4 C 0 3 3
215/06		215/06	4 C 0 3 4
221/10		221/10	4 C 0 5 0
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 21 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-106022(P2001-106022)

(22) 出願日 平成13年4月4日 (2001.4.4)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐藤 秀樹

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 燐光発光を利用した有機電界発光素子において、素子の発光効率を改善し、駆動安定性の良好な素子を提供する。

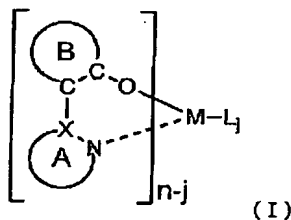
【解決手段】 基板上に少なくとも、陽極、発光層、および陰極が順次積層されてなる有機電界発光素子であって、発光層が、周期表7ないし11族から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体と、周期表1族、2族、3族、12族および13族から選ばれる中心金属を有する、特定構造の有機金属錯体とを含有することを特徴とする、有機電界発光素子。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも、陽極、発光層、および陰極が順次積層されてなる有機電界発光素子であって、

発光層が、周期表7ないし11族から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体と、下記一般式(I)で表わされる有機金属錯体とを含有することを特徴とする、有機電界発光素子。

## 【化1】

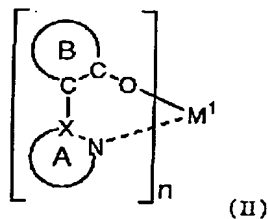


(式中、Mは周期表1族、2族、3族、12族、または13族から選ばれる金属を表し、nは該金属の価数を表す。Lは任意の置換基を表し、jは置換基Lの数を表し0または1である。Xは炭素原子または窒素原子を表す。環Aは含窒素複素環を示し、置換基を有していても良い。環Bは芳香族炭化水素環または芳香族複素環を示し、置換基を有していても良い。)

【請求項2】 一般式(I)で表される化合物が、下記一般式(II)ないし(IV)のいずれかで表わされる化合物であることを特徴とする、請求項1記載の有機電界発光素子。

【有機金属錯体】

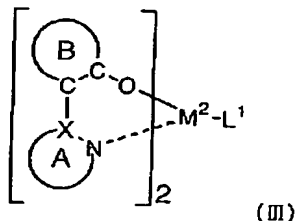
## 【化2】



(式中、M'は1ないし3価の金属であり、n、X、環Aおよび環Bは式(I)におけると同義である。)

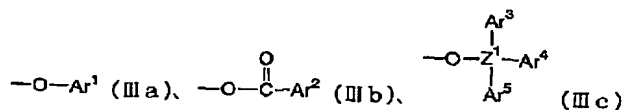
【混合配位子錯体】

## 【化3】



(式中、M^2は3価の金属を表す。X、環Aおよび環Bは式(I)におけると同義である。L'は下記一般式(IIIa)、(IIIb)または(IIIc)を表す。)

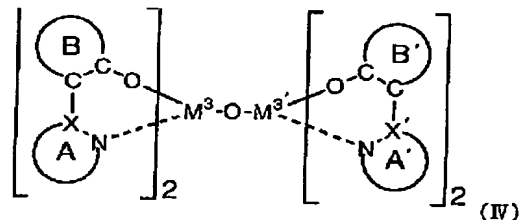
## 【化4】



(式中、Ar^1~Ar^5は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、Z^1はシリコンまたはゲルマニウムを表す。)

## 10 【2核金属錯体】

## 【化5】



(式中、M^3およびM^3'は3価の金属を表す。X、環Aおよび環Bは式(I)におけると同義であり、X'はXと、環A'は環Aと、環B'は環Bと同義である。)

【請求項3】 一般式(I)ないし(IV)で表される化合物の環A、環A'、環B、および環B'がそれぞれ下記から選ばれることを特徴とする、請求項1または2記載の有機電界発光素子。

【環Aおよび環A'】置換基を有していてもよい5員環または6員環の含窒素芳香族複素環であり、該環に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環が、1または2個縮合して縮合環を形成していてもよい。

30 【環Bおよび環B'】置換基を有していてもよい6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環であり、該環に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環が、1または2個縮合して縮合環を形成していてもよい。

【請求項4】 一般式(I)ないし(IV)で表される化合物の環A、環A'、環B、および環B'がそれぞれ下記から選ばれることを特徴とする、請求項1ないし3記載の有機電界発光素子。

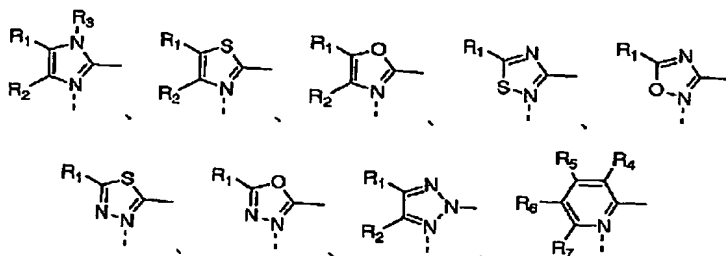
40 【環Aおよび環A'】それぞれ置換基を有していてもよい、ジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ジアジン環、トリアジン環。

【環Bおよび環B'】それぞれ置換基を有していてもよい、ベンゼン環、ピリジン環、ジアジン環、トリアジン環。

【請求項5】 一般式(I)ないし(IV)で表される化合物の環A、環A'、環B、および環B'がそれぞれ下記構造式から選ばれることを特徴とする、請求項1ないし4記載の有機電界発光素子。

50 【環Aおよび環A'】

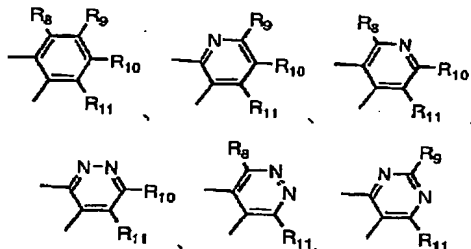
## 【化6】



(式中、 $R_1 \sim R_7$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表すか、あるいは $R_1$ と $R_2$ 、 $R_1$ と $R_3$ 、 $R_4$ と $R_5$ 、 $R_5$ と $R_6$ 、または $R_6$ と $R_7$ が結合して環を形成していてもよい。)

〔環Bおよび環B'〕

## 【化7】



(式中、 $R_8 \sim R_{11}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリールオキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表すか、あるいは $R_8$ と $R_9$ 、 $R_9$ と $R_{10}$ 、または $R_{10}$ と $R_{11}$ が結合して環を形成していてもよい。)

【請求項6】 一般式(I)におけるM、一般式(II)における $M^1$ 、一般式(III)における $M^2$ 、一般式(I'V)における $M^3$ および $M^{3'}$ が亜鉛、アルミニウム、ガリウム、ベリリウム、およびマグネシウムから選ばれることを特徴とする、請求項1ないし5のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 周期表7ないし11族の金属が、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、および金から選ばれることを特徴とする、請求項1ないし6のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【請求項8】 発光層の陰極側界面に接して正孔阻止層

10 を有することを特徴とする、請求項1ないし7のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【請求項9】 発光層と陽極との間に正孔輸送層を有することを特徴とする、請求項1ないし8のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【請求項10】 発光層と陰極との間に電子輸送層を有することを特徴とする、請求項1ないし9のいずれか一項に記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

20 【発明の属する技術分野】本発明は有機電界発光素子に関するものであり、詳しくは、有機化合物から成る発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の電界発光(EL)素子としては、無機材料のII-VI族化合物半導体であるZnS、CaS、SrS等に、発光中心であるMnや希土類元素(Eu、Ce、Tb、Sm等)をドーブしたものが一般的であるが、上記の無機材料から作製したEL素子は、

- 1) 交流駆動が必要(50~1000Hz)、
  - 2) 駆動電圧が高い(~200V)、
  - 3) フルカラー化が困難(特に青色)、
  - 4) 周辺駆動回路のコストが高い、
- という問題点を有している。

【0003】しかし、近年、上記問題点の改良のため、有機薄膜を用いたEL素子の開発が行われるようになった。特に、発光効率を高めるため、電極からのキャリア注入の効率向上を目的として電極の種類の最適化を行い、芳香族ジアミンから成る正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体から成る発光層とを設けた有機電界発光素子の開発(Appl. Phys. Lett., 51巻, 913頁, 1987年)により、従来のアントラセン等の単結晶を用いたEL素子と比較して発光効率の大幅な改善がなされている。また、例えば、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体をホスト材料として、クマリン等のレーザー用蛍光色素をドーブすること(J. Appl. Phys., 65巻, 3610頁, 1989年)で、発光効率の向上や発光波長の変換等も行われており、実用特性に近づいてい

50 いる。

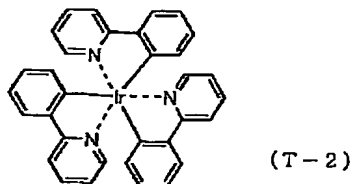
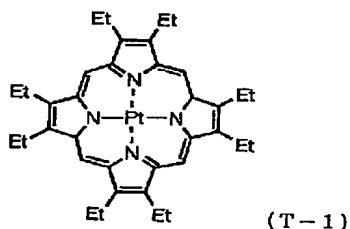
【0004】上記の様な低分子材料を用いた電界発光素子の他にも、発光層の材料として、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ[2-メトキシ-5-(2-エチルヘキシルオキシ)-1,4-フェニレンビニレン]、ポリ(3-アルキルチオフェン)等の高分子材料を用いた電界発光素子の開発や、ポリビニルカルバゾール等の高分子に低分子の発光材料と電子移動材料を混合した素子の開発も行われている。

【0005】素子の発光効率を上げる試みとして、蛍光ではなく燐光を用いることも検討されている。燐光を用いる、即ち、三重項励起状態からの発光を利用すれば、従来の蛍光(一重項)を用いた素子と比べて、3倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体を発光層とすることが検討されたが(第51回応用物理学学会連合講演会、28a-PB-7、1990年)、極めて低い輝度しか得られなかった。その後、三重項状態を利用する試みとして、ユーロピウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。

【0006】最近、以下に示す白金錯体(T-1)を用いることで、高効率の赤色発光が可能なことが報告された(Nature, 395巻, 151頁, 1998年)。その後、以下に示すイリジウム錯体(T-2)を発光層にドーピングすることで、さらに緑色発光で効率が大きく改善されている( Appl. Phys. Lett., 75巻, 4頁, 1999年)。

【0007】

【化8】



【0008】

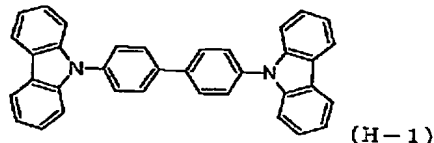
【発明が解決しようとする課題】有機電界発光素子をフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。しかしながら、前述の文献に記載の燐光分子(T-2)を用いた有機電界発光素子は、高効率発光ではあるが、駆動安定性が実用には不十分であり(Jpn. J. Appl. Phys., 38巻, L1502頁, 1999年)、高効率な表示素子の実現は困難な状況である。

【0009】上記の駆動劣化の主原因は、発光層の劣化によると推定される。電極から注入された電荷はある確率で電子-正孔対(励起子)となる。また、一般に三重項励起子による発光(燐光)は一重項励起子による発光(蛍光)に比べその寿命が長く、逆に、熱的な安定性は一重項励起子の方が三重項励起子よりも高い。ここで素子に引加する電流が増えると発光層に注入される電荷は増え、それに伴い励起子とならない電荷の量も増加する。また励起子となったものの中でも発光層中で発光に寄与せず熱失活するものが増加する。そのため発光層の温度が上昇し、特に三重項励起子は一重項励起子と比較して熱的安定性に劣ることから、素子が劣化すると考えられる。このことは燐光分子(T-2)を用いた有機電界発光素子の発光効率が注入電流の上昇とともに大きく低下する事からも推定される( Appl. Phys. Lett., 75巻, 4頁, 1999年)。

【0010】これまでに開発された燐光分子を用いた有機電界発光素子の多くは、発光層のホストとしてカルバゾリル基を含む材料を用いることを特徴としている。例えば、前記文献( Appl. Phys. Lett., 75巻, 4頁, 1999年)ではホスト材料として以下に示すビフェニル誘導体を用いている。

【0011】

【化9】



30 しかし、上記(H-1)は非常に結晶化しやすく、膜の安定性が悪いことが知られている。上述の理由から、燐光分子を用いた有機電界発光素子においては、実用化に向けて素子の駆動安定性に大きな問題を抱えているのが実状である。

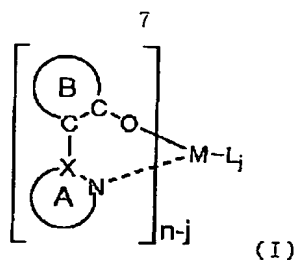
【0012】本発明者は上記実状に鑑み、高効率かつ高い駆動安定性を有する有機電界発光素子を提供することを目的として鋭意検討した結果、発光層に特定の化合物を用いることで、結晶化し難い安定な発光層を得ることができ、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の要旨は、基板上に少なくとも、陽極、発光層、および陰極が順次積層されてなる有機電界発光素子であって、発光層が、周期表7ないし11族から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体と、下記一般式(1)で表わされる有機金属錯体とを含有することを特徴とする、有機電界発光素子。

【0014】

【化10】



(式中、Mは周期表1族、2族、3族、12族、または13族から選ばれる金属を表し、nは該金属の価数を表す。Lは任意の置換基を表し、jは置換基Lの数を表し、0または1である。Xは炭素原子または窒素原子を表す。環Aは含窒素複素環を示し、置換基を有していても良い。環Bは芳香族炭化水素環または芳香族複素環を示し、置換基を有していても良い。)に存する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、発光層に、前記一般式(I)で表わされる有機金属錯体と、周期表7ないし11族から選ばれる少なくとも1つの金属を含む有機金属錯体とを含む、いわゆる燐光を利用した有機電界発光素子に関するが、好ましくは主成分として前記一般式

(I)で表わされる有機金属錯体を、また副成分として前記周期表7ないし11族から選ばれる少なくとも1つの金属を含む有機金属錯体を含有する発光層を有する。

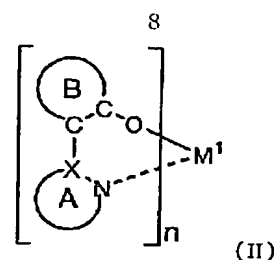
【0016】ここで「主成分」とは該層を形成する材料のうち50重量%以上を占めるものを意味し、「副成分」とは該層を形成する材料のうち50重量%未満を占めるものを意味する。本発明の有機電界発光素子において、発光層に含まれる一般式(I)で表わされる有機金属錯体は、該層に含まれる7ないし11族から選ばれる金属を含有する燐光性有機金属錯体の励起三重項準位より、高いエネルギー状態の励起三重項準位を有することが基本的に必要である。また、安定な薄膜形状を与え、高いガラス転移温度(Tg)を有し、正孔および/または電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。さらに電気化学的かつ化学的に安定であり、トラップとなったり発光を消光したりする不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

【0017】これらの条件を満たす発光層を形成する材料として、本発明では前記一般式(I)で表わされる有機金属錯体化合物を用いる。特に前記一般式(I)で表わされる有機金属錯体化合物として、有機金属錯体(下記一般式(II))、混合配位子錯体(下記一般式(III))、または二核金属錯体(下記一般式(IV))で表される有機金属錯体化合物が好ましい。

【有機金属錯体】

【0018】

【化11】

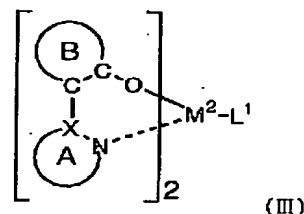


(式中、M'は1ないし3価の金属であり、n、X、環Aおよび環Bは式(I)におけると同義である。)

【混合配位子錯体】

【0019】

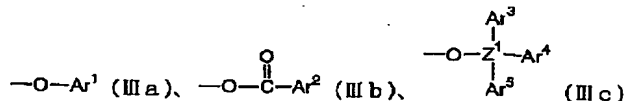
【化12】



(式中、M^2は3価の金属を表す。X、環Aおよび環Bは式(I)におけると同義である。L^1は下記一般式(IIIa)、(IIIb)または(IIIc)を表す。)

【0020】

【化13】

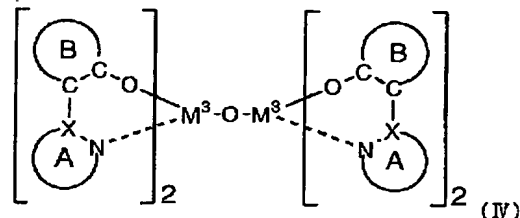


(式中、Ar^1~Ar^5は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、Z^1はシリコンまたはゲルマニウムを表す。)

【2核金属錯体】

【0021】

【化14】

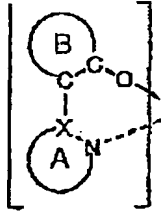


(式中、M^3およびM^3'は3価の金属を表す。X、環Aおよび環Bは式(I)におけると同義であり、X'はXと、環A'は環Aと、また環B'は環Bと同義である。)なお、一般式(I)~(IV)で表される化合物1分子中に含まれる、複数の下記構造部分

【0022】

【化15】

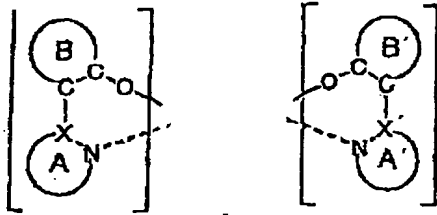
9



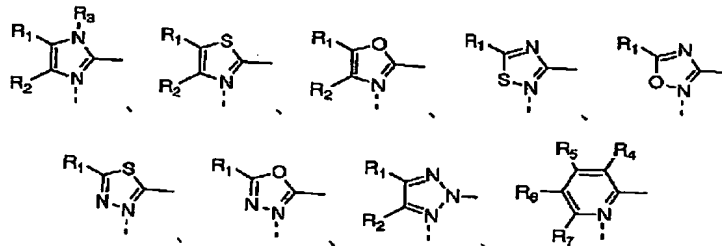
【0023】(一般式(IV))においては、1化合物中に2個ずつ存在する下記構造部分

【0024】

【化16】



【0025】)、即ち環A、環B、およびX(式(IV))の場合は、環A、環A'、環B、環B'、X、およびX')は、同じであっても良いし、異なってもよい。合成が容易である点からは、すべて同じであることが好ましい。同様に、一般式(IV)で表される化合物におけるM<sup>3</sup>およびM<sup>3'</sup>も、同じであっても異なってもよく、合成が容易である点からは、同じであることが好ましい。前記一般式(I)ないし(IV)で表される化合物の環A、環A'、環B、および環B'は、それぞれ\*



(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>7</sub>は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリアルオキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表すか、あるいはR<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>、R<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>、またはR<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>が結合して環を形成していてもよい。)

【環Bおよび環B'】

【0029】

【化18】

10

\*下記から選ばれることが好ましい。

【環Aおよび環A'】置換基を有していてもよい5員環または6員環の含窒素芳香族複素環であり、該環に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環が1または2個縮合して縮合環を形成していてもよい。

【環Bおよび環B'】置換基を有していてもよい6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環であり、該環に5または6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環が1または2個縮合して縮合環を形成していてもよい。

10 【0026】前記一般式(I)ないし(IV)で表される化合物の環A、環A'、環B、および環B'として、より好ましくは各々単環であり、中でもそれぞれ下記から選ばれる環が好ましい。

【環Aおよび環A'】それぞれ置換基を有していてもよい、ジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、ピリジン環、ジアジン環、トリアジン環。

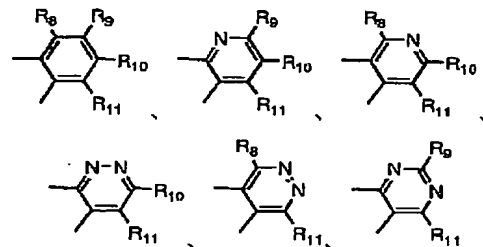
【環Bおよび環B'】それぞれ置換基を有していてもよい、ベンゼン環、ピリジン環、ジアジン環、トリアジン環。

20 【0027】さらに前記一般式(I)ないし(IV)で表される化合物の環A、環A'、環B、および環B'は、それぞれ下記構造式から選ばれることが最も好ましい。

【環Aおよび環A'】

【0028】

【化17】



(式中、R<sub>8</sub>～R<sub>11</sub>は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリアルオキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表すか、あるいは、R<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>、R<sub>9</sub>とR<sub>10</sub>、またはR

10 とR<sub>11</sub>が結合して環を形成していてもよい。)なお上記〔環Bおよび環B'〕の構造における2本の結合手は、前記式〔I〕ないし〔IV〕における環Bおよび環B'構造の定義を満たす限り、酸素原子、または環Aおよび環A'における原子Xのうち、いずれがいずれに結合していてもよい。

【0030】R<sub>1</sub>～R<sub>11</sub>として、具体的には水素原子；ハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；カルボキシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアラルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等のα-ハロアルキル基；水酸基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していてもよいチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表わす。

【0031】前記芳香族炭化水素環基および芳香族複素環基が有し得る置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2\*

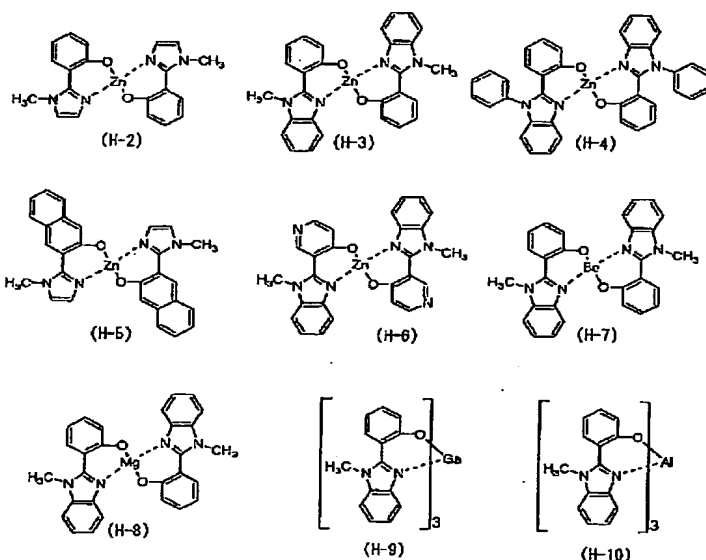
\*～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基などが挙げられる。

【0032】なお、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>とR<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>、R<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>とR<sub>9</sub>、R<sub>9</sub>とR<sub>10</sub>、R<sub>10</sub>とR<sub>11</sub>がそれぞれ隣接する基同士で結合して形成する環としては、ベンゼン環、またはシクロヘキサン環等が挙げられる。R<sub>1</sub>ないしR<sub>11</sub>として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ハロアルキル基または置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基であるか、または隣接する基同士で結合して環を形成する。

【0033】一般式(I)ないし(IV)で表される化合物の金属M(M<sup>1</sup>、M<sup>2</sup>、M<sup>3</sup>およびM<sup>3'</sup>)は、周期表1族、2族、3族、12族、13族から選ばれる金属であれば特に限定されないが、好ましくは亜鉛、アルミニウム、ガリウム、ベリリウム、及びマグネシウムが挙げられる。前記一般式(I)ないし(IV)で表わされる化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

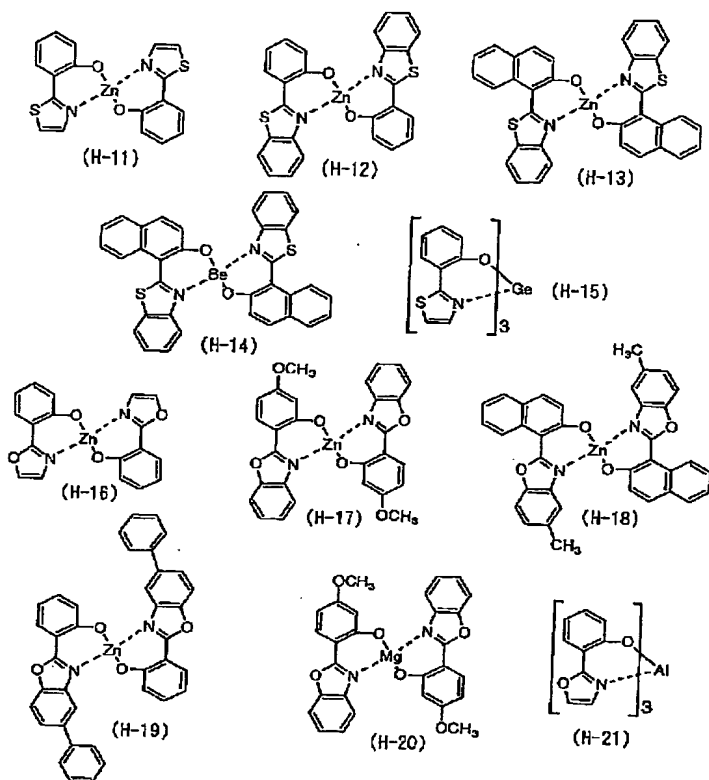
【0034】

【化19】



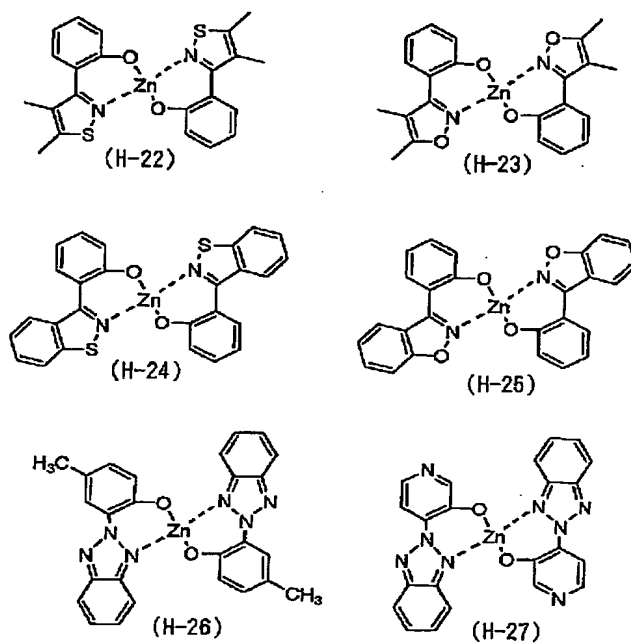
【0035】

【化20】



【0036】

\* \* 【化21】

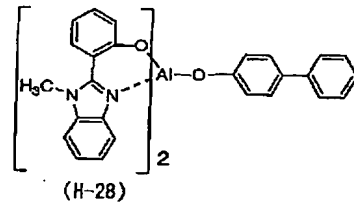


【0037】

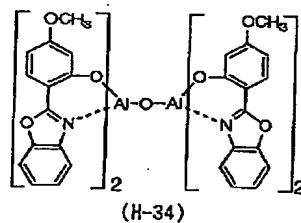
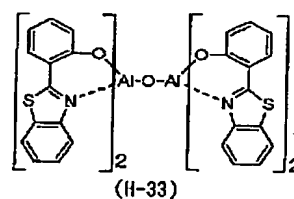
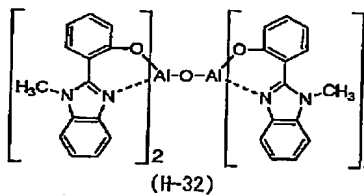
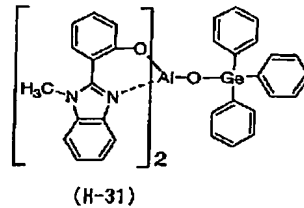
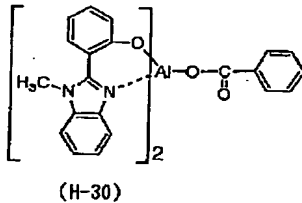
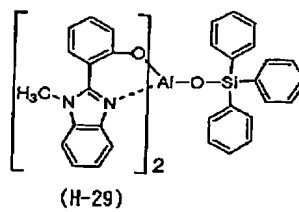
【化22】



15



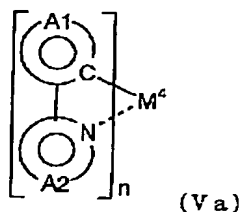
16



なお、これらの化合物は発光層中に、主成分として単独で用いてもよい、必要に応じて、各々混合して用いてもよい。また本発明の有機電界発光素子は、発光層における副成分として、周期表7ないし11族から選ばれる金属を含む燐光性有機金属錯体を含有する。該金属として好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスmium、イリジウム、白金、および金が挙げられる。これらの有機金属錯体として、好ましくは下記一般式(Va)、(Vb)、(VI)で表される化合物が挙げられる。

【0038】

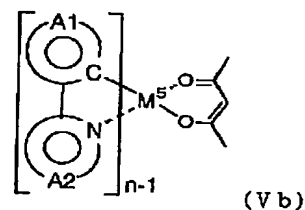
【化23】



(式中、M<sup>4</sup>は金属、nは該金属の価数を表す。環A1は芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表わし、置換基を有していてもよい。環A2は含窒素芳香族複素環を表わし、置換基を有していてもよい。)

【0039】

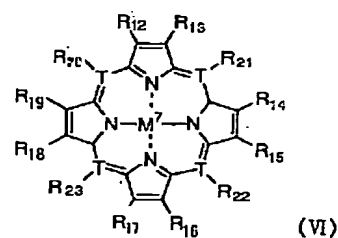
【化24】



(式中、M<sup>5</sup>は金属、nは該金属の価数を表す。環A1は芳香族炭化水素環または芳香族複素環を表わし、置換基を有していてもよい。環A2は含窒素芳香族複素環を表わし、置換基を有していてもよい。)

【0040】

【化25】



(式中、M<sup>7</sup>は金属、Tは炭素または窒素を表わす。Tが窒素の場合はR<sub>20</sub>ないしR<sub>23</sub>は無く、Tが炭素の場合はR<sub>20</sub>ないしR<sub>23</sub>は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カ

ルボキシル基、アルコキシ基、アルキルアミノ基、アラ  
ルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、アリアル  
キシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環  
基、または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を  
表わす。

【0041】 $R_{12}$ ないし $R_{19}$ は各々独立に、水素原子、  
ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニ  
ル基、シアノ基、アミノ基、アシル基、アルコキシカル  
ボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルキルア  
ミノ基、アラルキルアミノ基、ハロアルキル基、水酸基、  
アリアルキシ基、置換基を有していてもよい芳香族炭  
化水素環基、または置換基を有していてもよい芳香族複  
素環基を表すか、これらの内、隣接する基同士が互いに  
連結して環を形成しても良い。) )

一般式(Va)、(Vb)における環A1として好まし  
くは、置換基を有していてもよい5または6員環の芳香  
族炭化水素環または芳香族複素環であり、該環に5また  
は6員環の芳香族炭化水素環または芳香族複素環が1ま  
たは2個縮合して縮合環を形成していても良い。具体的  
には、例えばベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン  
環、チオフエン環、フラン環、ベンゾチオフエン環、ベ  
ンゾフラン環、ピリジン環、キノリン環、およびイソキ  
ノリン環等が挙げられる。

【0042】また環A2として好ましくは、置換基を有  
していてもよい5または6員環の含窒素芳香族複素環で  
あり、該環に5または6員環の芳香族炭化水素環または  
芳香族複素環が1または2個縮合して縮合環を形成して  
いても良い。具体的には、例えばピリジン環、ピリミジ  
ン環、ピラジル環、トリアジン環、ベンゾチアゾール  
環、ベンゾオキサゾール環、ベンズイミダゾール環、キ  
ノリン環、イソキノリン環、キノキサリン環、およびフ  
ェナントリジン環等が挙げられる。

【0043】環A1および環A2が有していてもよい置  
換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル  
基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基  
等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニ  
ル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコ  
キシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1  
～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基  
などのアリアルオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチル  
アミノ基等のジアルキルアミノ基；アセチル基等のアシ  
ル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シア  
ノ基；フェニル基等のアリアル基等が挙げられ、これら  
は互いに連結して環を形成しても良い。

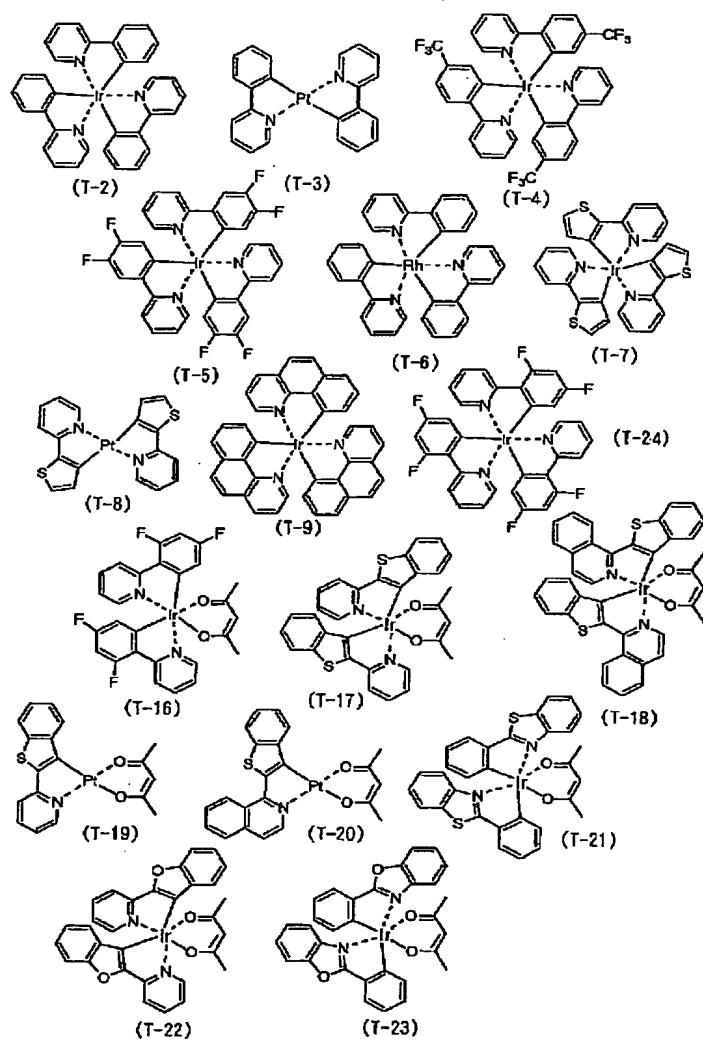
【0044】なお、環A1が有する置換基と環A2が有  
する置換基が結合して、一つの縮合環を形成してもよ  
く、7,8-ベンゾキノリン基等が挙げられる。環A1 およ  
び環A2 の置換基として、より好ましくはアルキル基、  
アルコキシ基、芳香族炭化水素環基、シアノ基、ハロゲ  
ン原子、またはハロアルキル基が挙げられる。

【0045】式(Va)、(Vb)における $M^4$ ないし  
 $M^5$ として好ましくは、ルテニウム、ロジウム、パラジ  
ウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金ま  
たは金が挙げられる。式(IV)における $M^7$ として好ま  
しくは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニ  
ウム、オスミウム、イリジウム、白金または金が挙げら  
れ、特に好ましくは、白金、パラジウム等の2価の金属  
が挙げられる。

【0046】前記一般式(Va)、(Vb)で示される  
有機金属錯体の具体例を以下に示すが、下記の化合物に  
限定されるわけではない。

【0047】

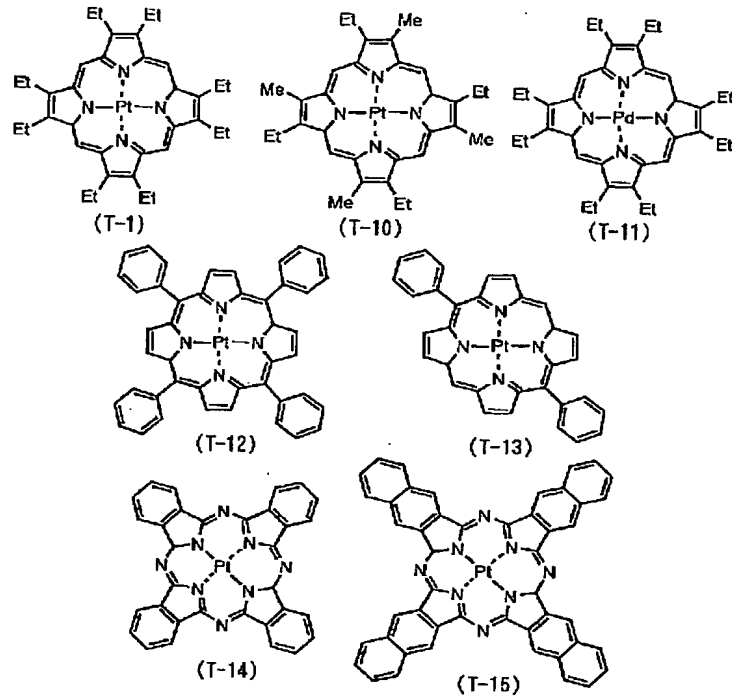
【化26】



前記一般式 (IV) で表わされる有機金属錯体の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されるわけではない。

【0048】  
【化27】

21



22

以下、本発明の有機電界発光素子について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明に用いられる一般的な有機電界発光素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、4は正孔輸送層、5は発光層、6は正孔阻止層、8は陰極を各々表わす。

【0049】基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0050】基板1上には陽極2が設けられるが、陽極2は正孔輸送層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び/またはスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極2の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより

陽極2を形成することもできる。さらに、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる (Appl. Phys. Lett., 60巻, 2711頁, 1992年)。陽極2は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極2の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合、陽極2は基板1と同一でもよい。また、さらには上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0051】陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、さらに安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層5に接するよう設ける場合は発光層からの発光を消光したり、発光層との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させないことが求められる。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子にはさらに耐熱性が要求される。従って、Tgとして85℃以上の値を有する材料が望ましい。

【0052】このような正孔輸送材料としては、例えば、4,4'-ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニルで代表される2個以上の3級アミンを含み2

個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン (特開平5-234681号公報)、4,4',4''-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物 (J. Lumin., 72-74巻、985頁、1997年)、トリフェニルアミンの四量体から成る芳香族アミン化合物 (Chem. Commun., 2175頁、1996年)、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物 (Synth. Metals, 91巻、209頁、1997年) 等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に

応じて、各々、混合して用いてもよい。  
【0053】上記の化合物以外に、正孔輸送層4の材料として、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン (特開平7-53953号公報)、テトラフェニルベンジジンを含有するポリアリーレンエーテルサルホン (Polym. Adv. Tech., 7巻、33頁、1996年) 等の高分子材料が挙げられる。塗布法の場合は、正孔輸送材料を1種または2種以上と、必要により正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピコート法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0054】真空蒸着法の場合には、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで $10^{-4}$ Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた、陽極が形成された基板1上に正孔輸送層4を形成させる。正孔輸送層4の膜厚は、通常、5~300nm、好ましくは10~100nmである。この様に薄い膜を一樣に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0055】正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。発光層5は、前記一般式(I)で表わされる有機金属錯体と、前述した周期表7ないし11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体を含有し、電界を与えられた電極間において、陽極から注入されて正孔輸送層を移動する正孔と、陰極から注入されて正孔阻止層6を移動する電子との再結合により励起されて、強い発光を示す。なお発光層5は、本発明の性能を損なわない範囲で、他のホスト材料 (一般式(I)と同様の働きを行う) など、他成分を含んでもよい。

【0056】さらに本発明の有機電界発光素子は、発光層における副成分の1つとして、蛍光色素を含有してもよい。ここで言う蛍光色素とは、クマリン等のレーザー用蛍光色素などであり、たとえば青色発光を与える蛍光色素としては、ペリレン、ピレン、アントラセンおよび

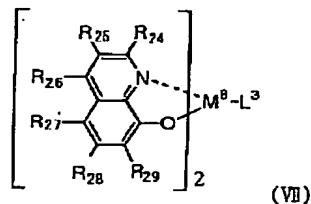
それらの誘導体等、緑色蛍光色素としては、キナクリドン誘導体、クマリン誘導体等、黄色蛍光色素としては、ルブレン、ペリミドン誘導体等、赤色蛍光色素としては、クマリン誘導体、ベンゾピラン誘導体、ローダミン誘導体、フェノキサゾン誘導体、ベンゾチオキサントン誘導体、アザベンゾチオキサントン等が挙げられる。

【0057】上記のドーブ用蛍光色素以外にも、ホスト材料、有機金属錯体に応じて、レーザー研究、8巻、694頁、803頁、958頁(1980年); 同9巻、85頁(1981年)、に列挙されている蛍光色素が発光層用のドーブ材料として使用することができる。発光層中に副成分として含有される有機金属錯体の量は、0.1~30重量%の範囲にあることが好ましい。0.1重量%未満では素子の発光効率向上に寄与できない場合があり、30重量%を越えると有機金属錯体同士が2量体を形成する等の理由で濃度消光が起き、発光効率の低下に至る可能性がある。従来の蛍光(1重項)を用いた素子において、発光層に含有される蛍光性色素(ドーパント)の量より、若干多い方が好ましい傾向がある。また既知の蛍光色素が発光層中に含有される場合その量は、0.05~10重量%が好ましく、0.05~2重量%の範囲にあることがより好ましい。これら有機金属錯体や蛍光色素は、発光層中に膜厚方向に対して部分的に含まれたり、不均一に分布してもよい。

【0058】発光層5の膜厚は、通常10~200nm、好ましくは20~100nmである。正孔輸送層4と同様の方法にて薄膜形成される。正孔阻止層6は発光層5の上に、発光層5の陰極側の界面に接するように積層されるが、正孔輸送層から移動してくる正孔を陰極に到達するのを阻止する役割と、陰極から注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送することができる化合物より形成される。正孔阻止層を構成する材料に求められる物性としては、電子移動度が高く正孔移動度が低いことが必要とされる。正孔阻止層6は正孔と電子を発光層内に閉じこめて、発光効率を向上させる機能を有する。このような条件を満たす正孔阻止材料として、好ましくは、下記一般式(VII)で表わされる混合配位子錯体が挙げられる。

【0059】

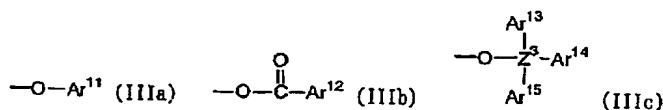
【化28】



(式中、 $R_{24} \sim R_{29}$ は、水素原子または任意の置換基を表す。 $M^B$ はアルミニウム、ガリウム、インジウムから選ばれる金属原子を表す。 $L^3$ は以下に示す一般式(VIIa)、(VIIb)、(VIIc)のいずれかで表される。

【0060】

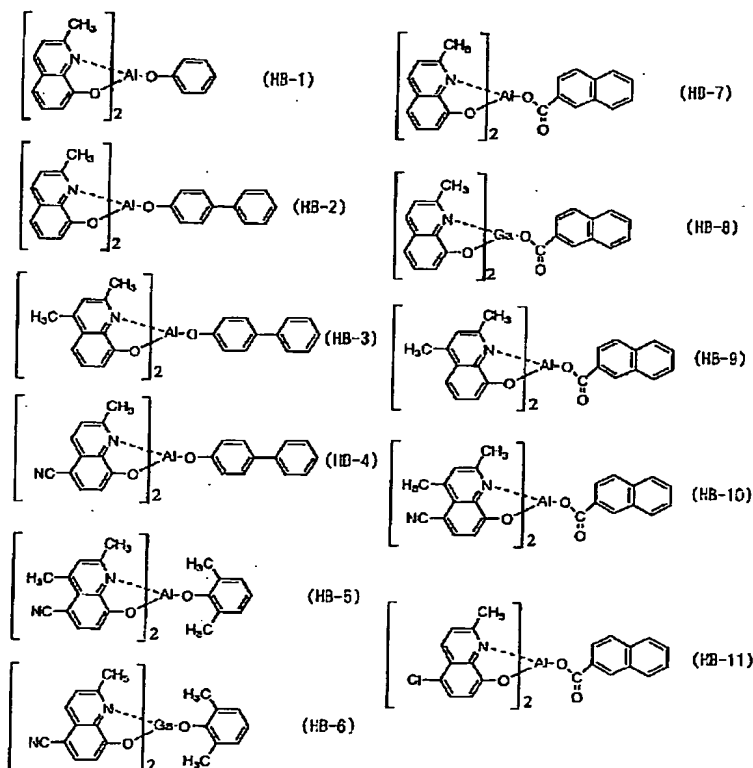
\* \* 【化29】



(式中、 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{15}$ は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基または置換基を有していてもよい芳香族複素環基を表し、 $\text{Z}$ はシリコンまたはゲルマニウムを表す。)

前記一般式(VII)において、 $\text{R}_{24} \sim \text{R}_{29}$ は水素原子または任意の置換基を表すが、好ましくは水素原子；塩素、臭素等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ベンジル基等のアラルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；シアノ基；アミノ基；アシル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；カルボキシ基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリールオキシ基；ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基；ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基などのジアルキルアミノ基；トリフルオロメチル基等の $\alpha$ -ハロアルキル基；水酸基；置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基；置換基を有していてもよいチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表す。

【0061】前記芳香族炭化水素環基および芳香族複素環基※



【0064】

50 【化31】

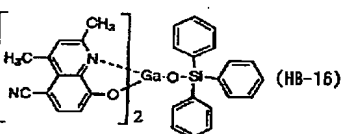
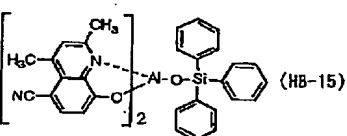
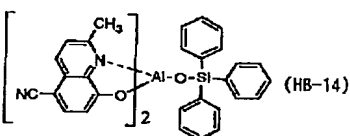
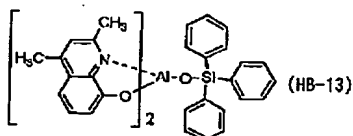
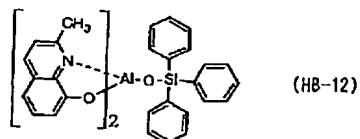
※環基が有しうる置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基；ビニル基等の炭素数2～6のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～6のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジロキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；アセチル基等のアシル基；トリフルオロメチル基等のハロアルキル基；シアノ基等が挙げられる。 $\text{R}_{24} \sim \text{R}_{29}$ としてより好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子またはシアノ基が挙げられる。また $\text{R}_{27}$ としては、シアノ基が特に好ましい。

【0062】上記式(VII)中、 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{15}$ として、具体的には、置換基を有していてもよいフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素環基またはチエニル基、ピリジル基等の芳香族複素環基を表す。前記一般式(VII)で表わされる化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない。

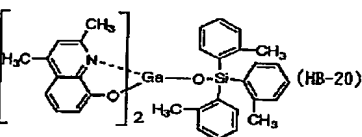
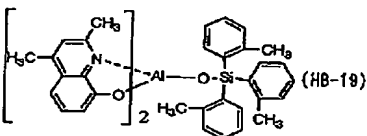
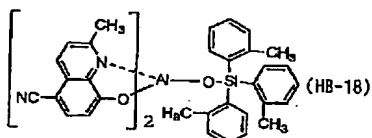
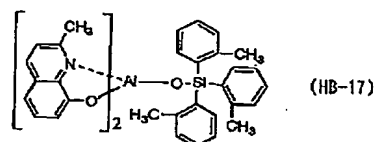
【0063】

【化30】

27



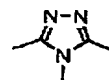
28



なお、これらの化合物は正孔阻止層中に、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々混合して用いてもよい。正孔阻止材料としては、前記一般式 (VII) の混合配位子錯体の他に、以下の構造式で示される 1, 2, 4-トリアゾール環残基を少なくとも 1 個有する化合物を用いることができる。

【0065】

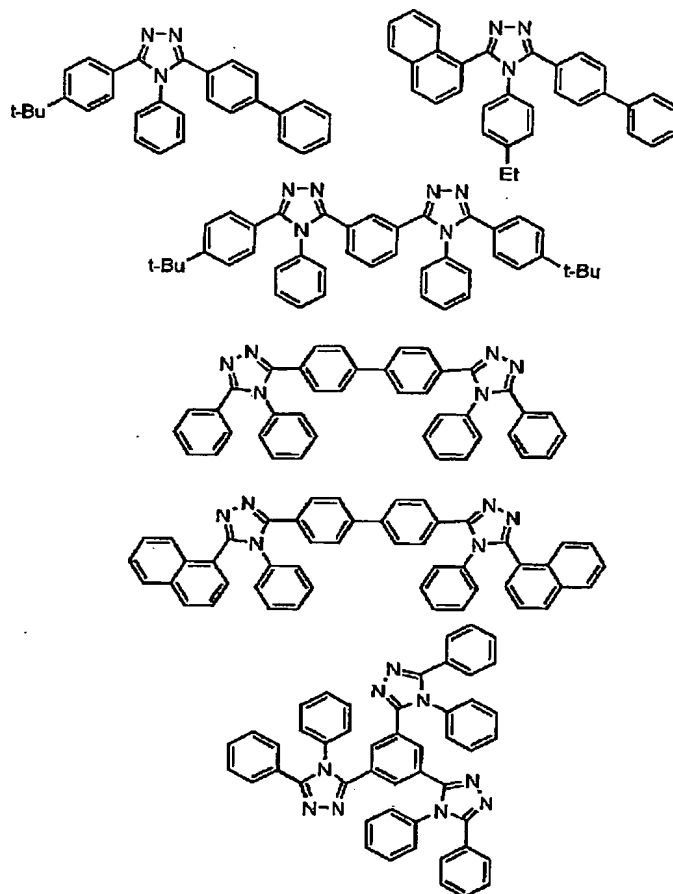
【化32】



前記構造式で表わされる 1, 2, 4-トリアゾール環残基を少なくとも 1 個有する化合物の具体例を以下に示す。

【0066】

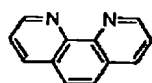
30 【化33】



正孔阻止材料として、さらに、以下の構造式で示されるフェナントロリン環を少なくとも1個有する化合物が挙げられる。

【0067】

【化34】

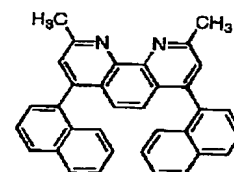
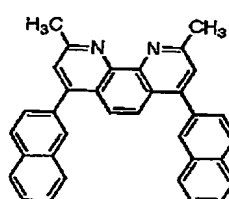
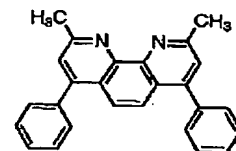
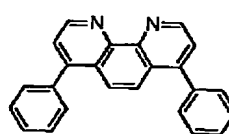


前記構造式で表わされるフェナントロリン環を少なくとも1個有する化合物の具体例を以下に示す。

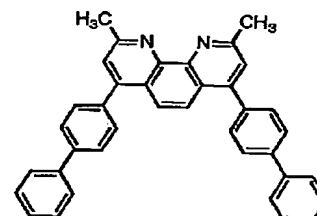
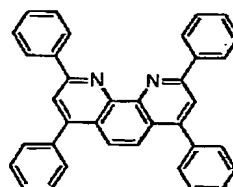
【0068】

【化35】

30



40



正孔阻止層6の膜厚は、通常、0.3～100nm、好ましくは0.5～50nmである。正孔阻止層も正孔輸送層と同様の方法で形成することができるが、通常は真空蒸着法が用いられる。

【0069】陰極8は、正孔阻止層6を介して発光層5に電子を注入する役割を果たす。陰極8として用いられ



る材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行うには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

【0070】なお、陰極の発光層側界面にLiF、MgF<sub>2</sub>、Li<sub>2</sub>O等の極薄絶縁膜(0.1~5nm)を挿入することも、素子の効率を向上させる有効な方法である(Appl. Phys. Lett., 70巻、152頁、1997年;特開平10-74586号公報;IEEETrans. Electron. Devices, 44巻、1245頁、1997年)。陰極8の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属から成る陰極を保護する目的で、この上にさらに、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増すため好ましい。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

【0071】素子の発光効率をさらに向上させることを目的として、正孔阻止層6と陰極8の間に電子輸送層7を設けることが考えられる(図2参照)。電子輸送層7は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく正孔阻止層6の方向に輸送することができる化合物より形成される。電子輸送層7に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極8からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

【0072】このような条件を満たす材料としては、8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体などの金属錯体(特開昭59-194393号公報)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-または5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンズイミダゾリルベンゼン(米国特許第5,645,948号)、キノキサリン化合物(特開平6-207169号公報)、フェナントロリン誘導体(特開平5-331459号公報)、2-*t*-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、*n*型水素化非晶質炭化シリコン、*n*型硫化亜鉛、*n*型セレン化亜鉛などが挙げられる。また、フェナントロリン誘導体や金属錯体にアルカリ金属をドーブしたり、オキサジアゾール誘導体、キノキサリン化合物、フェナントロリン誘導体等の電子輸送性が高く分子量の小さい有機物をドーブする等して電子輸送能を高めた電子輸送層を形成することもできる。電子輸送層6の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

【0073】電子輸送層7は、正孔輸送層4と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により正孔阻止層6上に積

層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。正孔注入の効率をさらに向上させ、かつ、有機層全体の陽極への付着力を改善させる目的で、正孔輸送層4と陽極2との間に陽極バッファ層3を挿入することも行われている(図3参照)。陽極バッファ層3を挿入することで、初期の素子の駆動電圧が下がると同時に、素子を定電流で連続駆動した時の電圧上昇も抑制される効果がある。陽極バッファ層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては300℃以上、ガラス転移温度としては100℃以上が要求される。さらに、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度大きいことが挙げられる。

【0074】この目的のために、これまでに銅フタロシアニン等のクロシアニン化合物(特開昭63-295695号公報)、ポリアニリン(Appl. Phys. Lett., 64巻、1245頁、1994年)、ポリチオフェン(Optical Materials, 9巻、125頁、1998年)等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜(Synth. Met., 91巻、73頁、1997年)や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物(J. Phys. D, 29巻、2750頁、1996年)が報告されている。また、芳香族ジアミン含有ポリエーテルにDDQ等の電子受容性基をドーピングする等して正孔注入を容易にすることもできる。

【0075】陽極バッファ層の場合も、正孔輸送層と同様に薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、さらに、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上の様にして形成される陽極バッファ層3の膜厚は、通常、3~100nm、好ましくは5~50nmである。

【0076】尚、図1とは逆の構造、すなわち、基板上に陰極8、正孔阻止層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機電界発光素子を設けることも可能である。同様に、図2および図3に示した前記各層構成とは逆の構造に積層することも可能である。

【0077】本発明は、有機電界発光素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。本発明の有機電界発光素子によれば、発光層に特定の骨格を有する化合物と、燐光性の金属錯体を含むことにより、発光効率が高くかつ駆動安定性においても大きく改善された素子が得られ、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用において優れた性能を発揮できる。

【0078】

【実施例】次に、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の

実施例の記載に限定されるものではない。

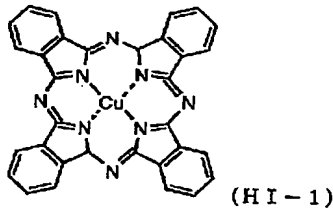
実施例 1

図 3 に示す構造を有する有機電界発光素子を以下の方法で作製した。

【0079】 ガラス基板上にインジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜を 150nm 堆積したもの (ジオマテック社製; 電子ビーム成膜品; シート抵抗 15Ω) を通常のフォトリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて 2mm 幅のストライプにパターニングして陽極 2 を形成した。パターン形成した ITO 基板を、アセトンによる超音波洗浄、純水による水洗、イソプロピルアルコールによる超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行って、真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が  $2 \times 10^{-6}$  Torr (約  $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで液体窒素トラップを備えた油拡散ポンプを用いて排気した。陽極バッファ層 3 の材料として、下記に示す構造式の銅フタロシアニン (HI-1)

【0080】

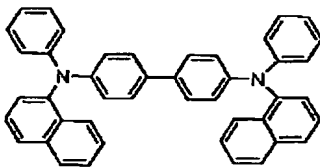
【化 3.6】



をモリブデンボートを用いて、蒸着速度 0.1nm/秒、真空度  $1.0 \times 10^{-6}$  Torr (約  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa) で、10nm の膜厚で陽極 2 の上に成膜した。上記装置内に配置されたセラミックるつぼに入れた、以下に示す、4,4'-ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル

【0081】

【化 3.7】



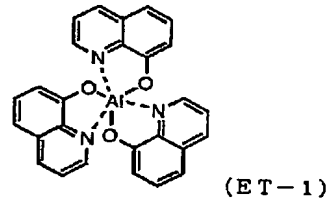
をるつぼの周囲のタantal線ヒーターで加熱して蒸着を行った。この時のるつぼの温度は、240~260℃の範囲で制御した。蒸着時の真空度  $0.8 \times 10^{-6}$  Torr (約  $1.1 \times 10^{-4}$  Pa)、蒸着速度は 0.2nm/秒で膜厚 60nm の正孔輸送層 4 を得た。引続き、発光層 5 の主成分として例示化合物 (H-4) を、副成分の燐光性有機金属錯体として、本文中に (T-2) で示したイリジウム錯体を別々のセラミックるつぼに設置し、2元同時蒸着法により成膜を行った。化合物 (H-4) のるつぼ温度は 350℃に、蒸着速度は 0.2nm/秒に制御し、イリジウム錯体 (T-2) は 290~300℃の温度範囲に制御し、膜厚 30nm でイリジウム

錯体 (T-2) が 5 重量% 含有された発光層 5 を正孔輸送層 4 の上に積層した。蒸着時の真空度は  $1.0 \times 10^{-6}$  Torr (約  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa) であった。

【0082】 さらに、正孔阻止層 6 として例示化合物 (HB-12) をるつぼ温度を 240℃として、蒸着速度 0.1nm/秒で 10nm の膜厚で積層した。蒸着時の真空度は  $0.7 \times 10^{-6}$  Torr (約  $0.9 \times 10^{-4}$  Pa) であった。正孔阻止層 6 の上に、電子輸送層 7 として以下の構造式 (ET-1) に示すアルミニウムの 8-ヒドロキシキノリン錯体、 $Al(C_8H_6NO)_3$

【0083】

【化 3.8】



を同様に蒸着した。この時のアルミニウムの 8-ヒドロキシキノリン錯体のるつぼ温度は 270~290℃の範囲で制御し、蒸着時の真空度は  $0.7 \times 10^{-6}$  Torr (約  $0.9 \times 10^{-4}$  Pa)、蒸着速度は 0.2nm/秒で膜厚は 35nm とした。

【0084】 上記の正孔輸送層、発光層、正孔阻止層及び電子輸送層を真空蒸着する時の基板温度は室温に保持した。ここで、電子輸送層 7 までの蒸着を行った素子を一度前記真空蒸着装置内より大気中に取り出して、陰極蒸着用のマスクとして 2mm 幅のストライプ状シャドーマスクを、陽極 2 の ITO ストライプとは直交するように素子に密着させて、別の真空蒸着装置内に設置して有機層と同様に装置内の真空度が  $2 \times 10^{-6}$  Torr (約  $2.7 \times 10^{-4}$  Pa) 以下になるまで排気した。陰極 8 として、まず、フッ化マグネシウム ( $MgF_2$ ) をモリブデンボートを用いて、蒸着速度 0.1nm/秒、真空度  $7.0 \times 10^{-6}$  Torr (約  $9.3 \times 10^{-4}$  Pa) で、1.5nm の膜厚で電子輸送層 7 の上に成膜した。次に、アルミニウムを同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度 0.5nm/秒、真空度  $1 \times 10^{-5}$  Torr (約  $1.3 \times 10^{-3}$  Pa) で膜厚 40nm のアルミニウム層を形成した。さらに、その上に、陰極の導電性を高めるために銀を、同様にモリブデンボートにより加熱して、蒸着速度 0.3nm/秒、真空度  $1 \times 10^{-5}$  Torr (約  $1.3 \times 10^{-3}$  Pa) で膜厚 40nm の銀層を形成して陰極 8 を完成させた。以上の 3 層型陰極 8 の蒸着時の基板温度は室温に保持した。

【0085】 以上の様にして、2mmx2mm のサイズの発光面積部分を有する有機電界発光素子が得られた。この素子の発光特性を表-1 に示す。表-1 において、発光効率は  $100 \text{ cd/m}^2$  の値、輝度/電流は輝度-電流密度特性の傾きを、電圧は  $100 \text{ cd/m}^2$  の値を各々示す。素子の発光スペクトルの極大波長は 518nm であり、イリジウム錯体 (T-2) からのものと同定された。

【0086】 この素子を封止した後、85℃の環境で 500

時間保存したところ、500時間保存後も非発光部は発光部全体の1%未満で素子として実用に耐えるものであった。

#### 比較例1

発光層の主成分である(H-4)を(H-1)に代えた他は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表-1に示す。素子の発光スペクトルの極大波長は実施例1とほぼ同じ512nmであり、イリジウム錯体(T-2)からのものと同定された。実施例1と比較して発光効率が低く、駆動電圧が高い。

#### 【0087】実施例2

発光層の主成分を(H-12)、副成分を白金錯体(T-8)に代えた他は実施例1と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表-1に示す。素子の発光スペクトルの極大波長は588nmおよび637nmであり、白金錯体(T-8)からのものと同定された。

#### 【0088】比較例2

発光層の主成分である(H-12)を(H-1)に代えた他は実施例2と同様にして素子を作製した。この素子

の発光特性を表-1に示す。素子の発光スペクトルの極大波長は実施例3とほぼ同じ585nmおよび634nmであり、白金錯体(T-8)からのものと同定された。実施例2と比較して、駆動電圧が高く、発光効率も低い。

#### 【0089】実施例3

発光層の副成分を白金錯体(T-1)に代えた他は実施例2と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表-1に示す。素子の発光スペクトルは、極大波長が651nmの鋭いピークを示すものであり、白金錯体(T-1)からのものと同定された。

#### 【0090】比較例3

発光層の主成分である(H-12)を実施例1で電子輸送層として用いた(ET-1)に代えた他は実施例3と同様にして素子を作製した。この素子の発光特性を表-1に示す。素子の発光スペクトルの極大波長は実施例3と同じ651nmであり、白金錯体(T-1)からのものと同定された。実施例3と比較して、発光効率が低い。

#### 【0091】

#### 【表1】

表-1				
	最大発光輝度 [cd/m <sup>2</sup> ] @0.25A/cm <sup>2</sup>	発光効率 [lm/W] @100cd/m <sup>2</sup>	輝度/電流 [cd/A]	電圧 [V] @100cd/m <sup>2</sup>
実施例1	27100	15.4	24.0	4.9
比較例1	26100	10.5	21.0	6.4
実施例2	4600	2.6	5.3	6.5
比較例2	6500	2.1	5.0	7.0
実施例3	400	0.2	0.5	9.0
比較例3	270	0.1	0.2	8.1

#### 【0092】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子の発光層によれば、低電圧において高輝度・高効率で発光させることが可能となり、さらには素子の安定性が向上する。従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ(例えばOAコンピュータ用や壁掛けテレビ)、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源(例えば、複写機の光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源)、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

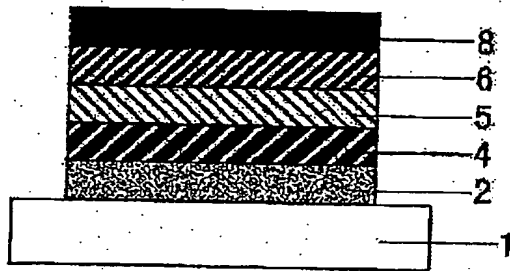
【図2】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

【図3】有機電界発光素子の別の例を示した模式断面図。

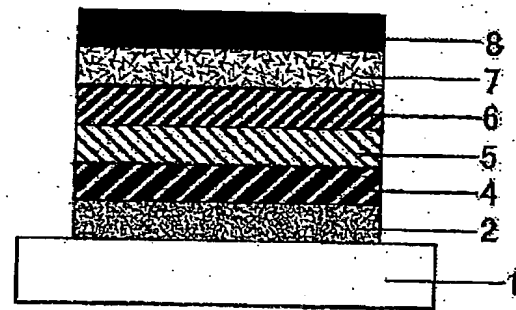
#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 正孔阻止層
- 7 電子輸送層
- 8 陰極

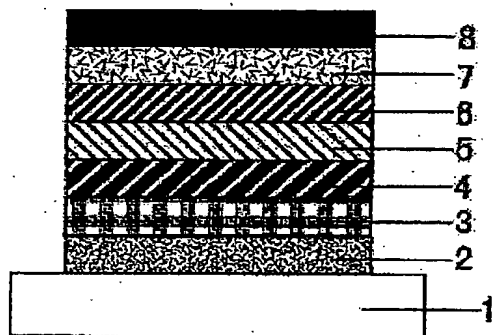
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 07 D 233/64	1 0 1	C 07 D 233/64	1 0 1 4 C 05 5
235/12		235/12	4 C 05 6
249/08	5 1 2	249/08	5 1 2 4 C 06 3
	5 3 5		5 3 5 4 C 06 5
	5 3 7		5 3 7
249/20	5 0 3	249/20	5 0 3
261/08		261/08	
263/32		263/32	
263/56		263/56	
275/02		275/02	
277/10		277/10	
277/66		277/66	
401/04		401/04	
405/04		405/04	
409/04		409/04	
471/04	1 1 2	471/04	1 1 2 T
487/22		487/22	
C 09 K 11/06	6 6 0	C 09 K 11/06	6 6 0

H O 5 B 33/22

H O 5 B 33/22

B  
D

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 AB06 AB11  
BA06 CA01 CB01 DA01 DB03  
EB00  
4C031 AA01  
4C033 AA17  
4C034 CE01  
4C050 PA12  
4C055 AA01 BA02 BA11 BA13 BB04  
BB14 CA01 DA01  
4C056 AA01 AB01 AC01 AC02 AD01  
AE03 AF04 BA08 BB01 BC01  
FA08 FB01 FC01  
4C063 AA01 BB01 CC76 CC94 DD12  
EE10  
4C065 AA04 BB09 CC01 DD02 EE02  
HH02 KK02 PP03 QQ04